

13.06.03

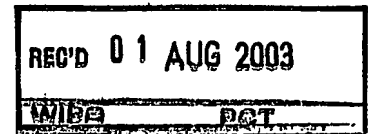
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月    5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 2 7 5 1 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 2 7 5 1 1 ]



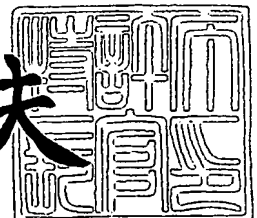
出 願 人                      昭 和 高 分 子 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    7 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 K22728  
【提出日】 平成14年 8月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 59/17  
【発明者】

【住所又は居所】 群馬県伊勢崎市堀口町 1 1 0 番地 5 0 5 室

【氏名】 郭 ▲樹▼

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県伊勢崎市長沼町 6 0 2 - 1 8 - 2 0 2

【氏名】 木川 卓也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北本市西高尾 5 - 3 6 - 7

【氏名】 矢田 光広

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市片瀬海岸 2 - 1 1 - 2 3

【氏名】 細田 喜一

【特許出願人】

【識別番号】 000187068

【氏名又は名称】 昭和高分子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100057874

【弁理士】

【氏名又は名称】 曾我 道照

【選任した代理人】

【識別番号】 100110423

【弁理士】

【氏名又は名称】 曾我 道治

【選任した代理人】

【識別番号】 100071629

【弁理士】

【氏名又は名称】 池谷 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100084010

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 秀利

【選任した代理人】

【識別番号】 100094695

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 憲七

【選任した代理人】

【識別番号】 100111648

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶並 順

【選任した代理人】

【識別番号】 100109287

【弁理士】

【氏名又は名称】 白石 泰三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000181

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカルボン酸樹脂およびポリカルボン酸樹脂組成物、ならびにその硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) 1 種以上と、炭素数が 4 以上 10 以下である下記一般式 (1) で表される二塩基酸 (b) 1 種以上と、エチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) 1 種以上とを反応させ、直鎖状付加重合物 (A) を得、前記直鎖状付加重合物 (A) と多塩基酸無水物 (d) 1 種以上とを反応させて得られるポリカルボン酸樹脂：

【化 1】

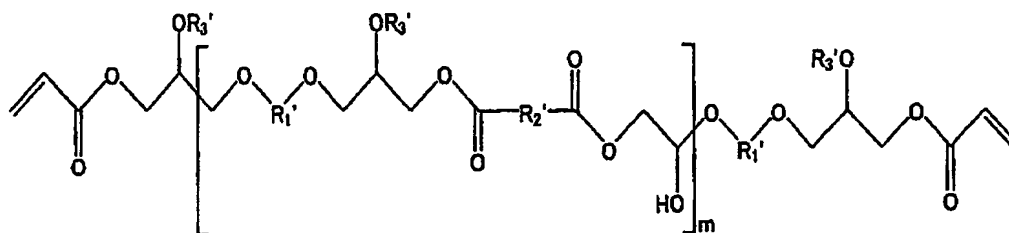


(1)

(式中  $\text{R}_2'$  は、炭素数 2 ～ 8 のアルキレン、ヒドロキシアルキレン、アルケニレン、シクロアルキレンあるいはシクロアルケニレン基を示す)。

【請求項 2】 前記ポリカルボン酸樹脂が、下記一般式 (2) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリカルボン酸樹脂：

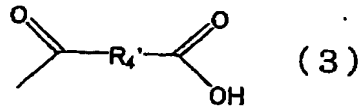
【化 2】



(2)

(式中  $\text{R}_1'$  は、前記 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) に由来する二価基を示し、 $\text{R}_2'$  は、炭素数 2 ～ 8 のアルキレン、ヒドロキシアルキレン、アルケニレン、シクロアルキレンあるいはシクロアルケニレン基を示し、 $\text{R}_3'$  は、水素原子または下記一般式 (3) で表され、 $m$  は、0 または 1 以上 20 以下の数を示す)

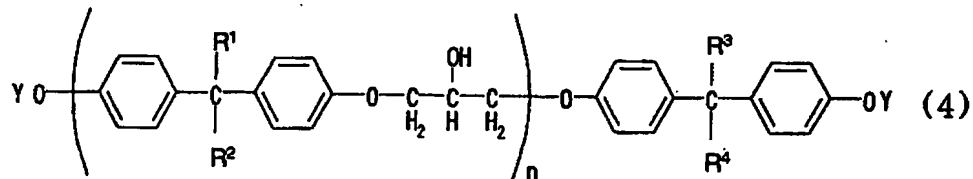
## 【化3】



(式中  $\text{R}_4'$  は、前記多塩基酸無水物 (d) に由来する炭素数 2 ～ 8 の有機基を示す)。

【請求項 3】 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) が、下記一般式 (4) で示されるエポキシ樹脂である請求項 1 または 2 に記載のポリカルボン酸樹脂：

## 【化4】



(式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、Y はグリシジル基を示し、n は 0 または 1 以上 10 以下の数を示す)。

【請求項 4】 エチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) が、アクリル酸および／またはメタクリル酸である請求項 1 または 2 に記載のポリカルボン酸樹脂。

【請求項 5】 二塩基酸 (b) が、イタコン酸を必須成分として含む請求項 1 または 2 に記載のポリカルボン酸樹脂。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のポリカルボン酸樹脂、反応性希釈剤 (g) および封止剤 (h) を含むポリカルボン酸樹脂組成物。

【請求項 7】 さらに、光重合開始剤 (i) を含む請求項 6 に記載のポリカルボン酸樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 6 または 7 に記載のポリカルボン酸樹脂組成物を硬化させた硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばプリント配線基板製造用ソルダーレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線基板の絶縁層あるいは印刷版や液晶表示板製造用のブラックマトリックスおよびカラーフィルター等に適した感光性樹脂材料として使用することのできるポリカルボン酸樹脂およびポリカルボン酸樹脂組成物、ならびにその硬化物に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上を理由に各種分野で光硬化型の樹脂組成物が多用されてきている。さらに、IC、LSIの高密度化に伴いプリント配線基板やフラットパネルディスプレイの高精細化等も急速に進んでおり、当該分野では高解像度、高い寸法安定性が感光性樹脂材料にも望まれている。

また、感光性樹脂の現像は環境問題に関り、希アルカリ液での現像が溶剤による現像に替って主流になってきている。アルカリ現像型レジストには、ポリカルボン酸樹脂の末端に重合性の不飽和基を導入すると共に酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入したカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートが用いられ、例えば、特開平7-50473号公報、特公平7-17737号公報等が開示されている。しかし、これらのポリカルボン酸樹脂は、分子量が小さいため液状レジストに用いたときの予備加熱乾燥工程で乾燥性が優れず、タック（粘着）性が残る欠点があるため接触露光には不向きである。

また、特開平6-180501号公報では、グアナミン系の樹脂を用いて、プレキュアー時の乾燥性の向上を図る試みが示されているが、乾燥性は向上するが後硬化後のレジスト膜の靱性に劣るために基板への追随性が不十分となり無電解メッキ等の処置に耐えられない問題点がある。

また、特開2000-53746号公報では、2官能性エポキシ樹脂のポリカルボン酸化反応において、エポキシ基1化学当量あたりに0.5～0.9化学当量の不飽和モノカルボン酸を反応させたエポキシ基を残した状態の化合物と多塩基酸無水物とを反応させることで分子量の増大とアルカリ現像性を両立させる感光性樹脂の製造方法が提案されているが、この技術では1分子あたりに導入でき

る感光性基に限界があり感光性感度が低いと言う点で難点がある。

また、特開 2002-121258 号公報では、エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応により生成される 2 級水酸基に二塩基酸無水物を開環しながら逐次的に反応させた水酸基含有エポキシアクリレート化合物と、酸無水物とを反応させて得られたレジスト用樹脂が開示されている。しかしながら、この技術において、エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸と二塩基酸無水物との反応は、エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応により生じた水酸基およびエポキシ樹脂自身が有する水酸基と二塩基酸無水物が開環付加反応し、次いで開環により生じた一方のカルボキシル基が残存するエポキシ基と反応する形態を取っている。よってエポキシ樹脂は、エポキシ基と水酸基が二塩基酸無水物と反応するため、エポキシ樹脂は 4 官能以上の反応基を有することになり、合成物は分子内に多くの分岐構造が生成するため、反応における分子量制御が難しい。特にタックフリーの乾燥塗膜を得るための高分子量化が困難であり、高分子量体が得られたとしても、分岐構造のため、十分な可とう性や熱安定性が得られにくい等の問題点がある。

さらに、特開 2002-173518 号公報には、多塩基酸無水物と水酸基を有する（メタ）アクリロイル化合物を予め反応させて得られる多塩基酸の部分エステル化二塩基酸を 2 価のエポキシ樹脂と反応させることで、ビニルエステルの分子量増大に伴う分子量当たりの感光性基の減少を補うことを目指した技術が開示されている。しかし、感光性基導入のために高分子構造中に比較的分子量の大きな多塩基酸無水物残基を導入することになり、このことは結果的に高分子主鎖中の水酸基の割合を低下させることとなりアルカリ水溶液による現像性を低下させる。また、樹脂組成物中のエステル基濃度が増大するために硬化塗膜の耐水を低下させる等の問題点を有する。

### 【0003】

また、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線基板の絶縁層あるいは印刷版や液晶表示板製造用のブラックマトリックスやカラーフィルター等のレジスト用樹脂組成物によるパターン形成方法には、ドライフィルム法、液状現像型レジスト法等があるが、高精細

な配線基板等パターンニングには液状現像型レジスト法が適している。この方法は、パターンニング対象にレジスト用樹脂組成物を塗布し加熱乾燥して塗膜を形成したのち、この塗膜にパターン形成用フィルムを圧着して露光現像するという手法が取られる。この工程において、加熱乾燥後の塗膜にタック（粘着）性が残存していると、剥離後のパターン用フィルムに一部のレジストが付着して正確なパターンの再現ができなくなり、あるいはパターン用フィルムが剥離できなくなるという問題がある。このため、塗膜形成後のタックフリーは液状現像型レジストの重要な要求特性の一つである。それと共に露光後のアルカリ現像性も重要な特性である。すなわち、高精細で高い信頼性で現像性良く形成させるためには塗膜の未露光部分が現像の際に速やかに除去されなくてはならない。しかし、アルカリ現像性とタックフリー性は背反する特性であって現像性を良好にしようとするとならばタックフリー性が低下する傾向にあるため両立が困難である。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、予備加熱乾燥時に容易に乾燥できタックフリー性の向上を示し、アルカリ水溶液による現像性に優れ、かつ硬化後の材料の電気特性、機械特性、耐熱性、耐溶剤性、密着性、可撓性等の物理性状に優れたポリカルボン酸樹脂およびポリカルボン酸樹脂組成物、ならびにその硬化物を提供することにある。

#### 【0005】

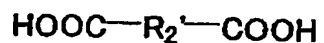
##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂（a）1種以上と、炭素数が4以上10以下である下記一般式（1）で表される二塩基酸（b）1種以上と、エチレン性不飽和モノカルボン酸（c）1種以上とを反応させ、直鎖状付加重合物（A）を得、前記直鎖状付加重合物（A）と多塩基酸無水物（d）1種以上とを反応させて得られるポリカルボン酸樹脂を提供するものである：

#### 【0006】



## 【化5】



(1)

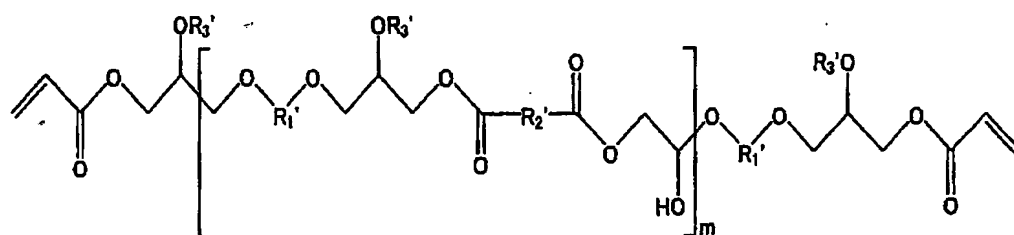
【0007】

(式中  $\text{R}_2'$  は、炭素数2～8のアルキレン、ヒドロキシアルキレン、アルケニレン、シクロアルキレンあるいはシクロアルケニレン基を示す)。

また、本発明は、前記ポリカルボン酸樹脂が、下記一般式(2)で表されることを特徴とする前記のポリカルボン酸樹脂を提供するものである：

【0008】

## 【化6】



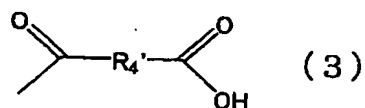
(2)

【0009】

(式中  $\text{R}_1'$  は、前記2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a)に由来する二価基を示し、 $\text{R}_2'$  は、炭素数2～8のアルキレン、ヒドロキシアルキレン、アルケニレン、シクロアルキレンあるいはシクロアルケニレン基を示し、 $\text{R}_3'$  は、水素原子または下記一般式(3)で表され、 $m$ は、0または1以上20以下の数を示す)

【0010】

## 【化7】



(3)

【0011】

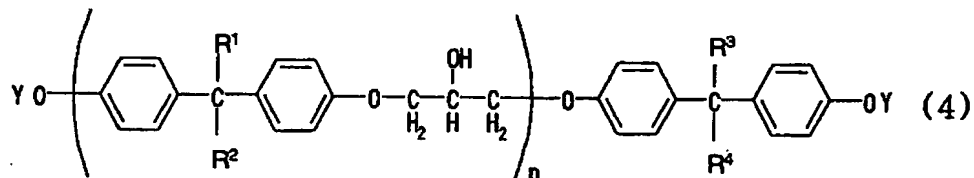
(式中  $\text{R}_4'$  は、前記多塩基酸無水物(d)に由来する炭素数2～8の有機基を

示す)。

また、本発明は、2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a)が、下記一般式(4)で示されるエポキシ樹脂である前記のポリカルボン酸樹脂を提供するものである:

【0012】

【化8】



【0013】

(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、Yはグリシジル基を示し、nは0または1以上10以下の数を示す)。

また、本発明は、エチレン性不飽和モノカルボン酸(c)が、アクリル酸および/またはメタクリル酸である前記のポリカルボン酸樹脂を提供するものである。

また、本発明は、二塩基酸(b)が、イタコン酸を必須成分として含む前記のポリカルボン酸樹脂を提供するものである。

また、本発明は、前記のポリカルボン酸樹脂、反応性希釈剤(g)および封止剤(h)を含むポリカルボン酸樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、さらに、光重合開始剤(i)を含む前記のポリカルボン酸樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、前記のポリカルボン酸樹脂組成物を硬化させた硬化物を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のポリカルボン酸樹脂は、2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a) 1種以上と、炭素数が4以上10以下である上記一般式(1)で表される二

塩基酸 (b) 1 種以上と、エチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) 1 種以上とを反応させ、直鎖状付加重合物 (A) を得、前記直鎖状付加重合物 (A) と多塩基酸無水物 (d) 1 種以上とを反応させて得ることができる。

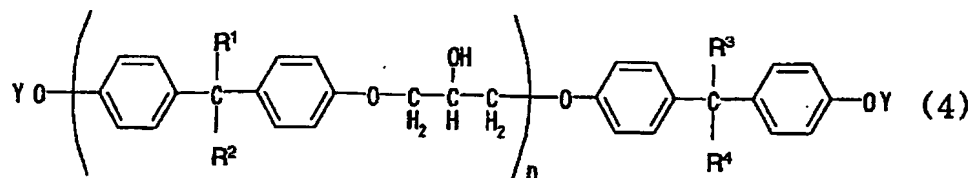
#### 【0015】

本発明で用いる 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) は、1 分子中にグリシジル基を 2 個有しているものであれば、特に限定されずに使用可能である。2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) の具体的な例としては、グリシジルエーテル型として、ビスフェノール型エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、テトラブロモビスフェノール A およびビスフェノールフルオレン等のビスフェノール類とエピクロロヒドリンおよび／またはメチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるもの、あるいはビスフェノール A のグリシジルエーテルと前記フェノール類の縮合物とエピクロロヒドリンおよび／またはメチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるもの、ビスフェノールとエピクロロヒドリンおよび／またはメチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるもの (例えばジャパネポキシエジン製 エピコート YX-4000) ; ジヒドロキシナフタレンとエピクロロヒドリンおよび／またはメチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるもの (例えば大日本インキ化学工業製 EPICLON HP-4032) ; アルキルジフェノールとエピクロロヒドリンおよび／またはメチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるもの (例えば大日本インキ化学工業製 EPICLON EXA-7120) 等、さらに、グリシジルエステル型のダイマー酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等、グリシジルアミン型のジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン等、脂環式型のアリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、前記エポキシ樹脂とジイソシアネートとを反応させて得られるオキサゾリドン環を有する (例えば旭化成エポキシ製 アラルダイト AER 4152) 等が挙げられるが、これらに限られるものではない。また、これらの 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) は、1 種または 2 種以上混合して用いてもよい。中でも特に好ましいのは、2 個のグリシジル基を有する

エポキシ樹脂 (a) が、下記一般式 (4)

【0016】

【化9】



【0017】

(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、 $Y$  はグリシジル基を示し、 $n$  は 0 または 1 以上 10 以下の数を示す。)

で示される構造を有するものであり、耐熱性、耐薬品性に優れ、分子内に 2 個のグリシジル基を持つため、反応においてはゲル化せずに直鎖状に分子量が増加するエポキシ樹脂である。

【0018】

本発明で用いる二塩基酸 (b) は、炭素数が 4 以上 10 以下である上記一般式 (1) で表されるもの (式中  $R_2'$  は、炭素数 2 ~ 8 のアルキレン、ヒドロキシアルキレン、アルケニレン、シクロアルキレンあるいはシクロアルケニレン基を示す) が好ましい。このような炭素数および飽和または不飽和の鎖状あるいは環状の構造を採用することにより、2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) のグリシジル基と二塩基酸 (b) のカルボキシル基との反応で生成する水酸基が、高分子量化した直鎖状付加重合物 (A) の繰り返し単位中に占める割合が多くなり、速やかなアルカリ溶解性を発揮することができる。

【0019】

従って、二塩基酸 (b) の炭素数が 11 以上では、本発明の目的とする十分なアルカリに溶解するポリカルボン酸樹脂は得られない。一方、炭素数が 10 以下では、直鎖状付加重合物 (A) 中の水酸基の占める割合が、アルカリに溶解するに足る量となるので好ましく、さらに好ましくは炭素数 8 以下であり、さらに好ましくは 6 以下である。二塩基酸 (b) としては、例えば、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、イタコン酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、

ヘキサヒドロフタル酸、エチレングリコール・2モル無水マレイン酸付加物等が挙げられる。特に、イタコン酸を用いた場合は、その構造中にエチレン性不飽和結合を持つために本発明のポリカルボン酸樹脂の硬化性が改善され良好な硬化物を与えるので好ましい。

#### 【0020】

また、2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a)と反応する二塩基酸(b)としては、水酸基を有するカルボン酸であってもよく、グリシジル基とカルボキシル基との反応で生じる以上に直鎖状付加重合物(A)の持つ水酸基を増加させ、本発明のポリカルボン酸樹脂の現像性、基板への密着性を向上させる目的として有用である。水酸基を有するカルボン酸としては、例えば、リンゴ酸、酒石酸、ムチン酸、等を挙げることができる。これら二塩基酸(b)は、単独あるいは2種以上併用することができる。

#### 【0021】

本発明で用いるエチレン性不飽和モノカルボン酸(c)は、感光性基としてエチレン性不飽和基を本発明のポリカルボン酸樹脂の末端に導入するとともに、直鎖状付加重合物(A)の分子量を制御する役割を果たす。エチレン性不飽和モノカルボン酸(c)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、等を挙げることができる。また、1個の水酸基と2個以上の(メタ)アクロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートと多塩基酸無水物との反応物等も用いることができるが、好ましくは(メタ)アクリル酸である。

#### 【0022】

直鎖状付加重合物(A)を生成する場合の二塩基酸(b)とエチレン性不飽和モノカルボン酸(c)との割合は、前者:後者としてモル比で1:20~5:1の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:5~1:1の範囲である。エチレン性不飽和モノカルボン酸(c)の割合が、5:1を下回ると分子量が増大し過ぎてしまい、本発明のポリカルボン酸樹脂は感光性樹脂材料として適さず、割合が1:20を上回ると十分な分子量増大の効果が得られない。

#### 【0023】

さらに、直鎖状付加重合物(A)を生成する場合の2個のグリシジル基を有す

るエポキシ樹脂 (a) と二塩基酸 (b) とエチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) との割合は、2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) のエポキシ基 1 当量に対し、二塩基酸 (b) とエチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) とのカルボキシル基当量の和は、0.9 ~ 1.1 当量が好ましく、さらに好ましくは、0.95 ~ 1.05 当量の範囲である。カルボキシル基当量が 0.9 未満では、多塩基酸無水物 (d) との反応時にゲル化しやすく、1.1 を超えると未反応の酸が多くなりすぎ、インキ配合後の安定性を低下させる傾向となる。

#### 【0024】

多塩基酸無水物 (d) としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらを単独あるいは 2 種以上併用することができる。多塩基酸無水物 (d) の付加量は、ポリカルボン酸樹脂の酸価で 20 ~ 120 KOHmg/g が好ましく、さらに好ましくは 40 ~ 100 KOHmg/g の範囲である。

#### 【0025】

直鎖状付加重合物 (A) の分子量は、ポリスチレン換算の数平均分子量で 800 ~ 12000 の範囲であり、好ましくは 1200 ~ 8000 の範囲である。分子量が 800 未満であると加熱乾燥後にタックフリーの塗膜が得られず、分子量が 12000 を超えると塗装性に支障をきたすため好ましくない。

#### 【0026】

ポリカルボン酸樹脂の上記一般式 (2) 中の m は 0 または 1 以上 20 以下が好ましく、さらに好ましくは、0 または 1 以上 10 以下である。

#### 【0027】

本発明によるポリカルボン酸樹脂の合成方法は、通常のポリカルボン酸の合成方法と同様に、前記 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) に前記二塩基酸 (b) と前記エチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) の各所定量を、エステル化触媒を用いて反応し、反応により生成した直鎖状付加重合物 (A) の 1 級お

よび／または2級の水酸基に前記多塩基酸無水物 (d) を、触媒を用いて開環付加、合成できるが、合成方法には特に制限されない。

#### 【0028】

前記2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a) と前記二塩基酸 (b) と前記エチレン性不飽和モノカルボン酸 (c) との反応終点は、酸価の減少や赤外分光によるエポキシの吸収ピークである  $910\text{ cm}^{-1}$  の消失で確認が可能である。例えば、図1は、実施例1で使用したビスフェノールA型エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。図2は、実施例1で得られた反応物 (直鎖状付加重合物) の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。両チャートの比較により  $910\text{ cm}^{-1}$  の消失が確認できる。

さらに、前記反応で得られた直鎖状付加重合物 (A) の1級および／または2級の水酸基と多塩基酸無水物 (d) との反応終点は、赤外分光による酸無水物の吸収ピークである  $1770\text{ cm}^{-1}$  および  $1850\text{ cm}^{-1}$  の消失で確認が可能である。例えば、図3は、実施例1で使用したテトラヒドロ無水フタル酸の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。図4は、実施例1で得られたポリカルボン酸樹脂 (A-1) の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。両チャートの比較により  $1770\text{ cm}^{-1}$  および  $1850\text{ cm}^{-1}$  の消失が確認できる。

#### 【0029】

本発明の別の見地によれば、前記ポリカルボン酸樹脂、反応性希釈剤 (g) および封止剤 (h) を含むポリカルボン酸樹脂組成物が提供される。また、前記ポリカルボン酸樹脂組成物は、光重合開始剤 (i) を含むことができ、光硬化型ポリカルボン酸樹脂組成物を提供することができる。さらに、本発明は、前記ポリカルボン酸樹脂組成物および前記光硬化型ポリカルボン酸樹脂組成物を硬化させた硬化物を提供するものである。

#### 【0030】

本発明のポリカルボン酸樹脂組成物において、反応性希釈剤 (g) を添加することができる。利用できる反応性希釈剤 (g) としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル系

モノマー類；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のポリカルボン酸モノマー類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（ジ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール（ジ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル系モノマー；トリアリルシアヌレート等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

反応性希釈剤（g）の配合量は、本発明のポリカルボン酸樹脂の固形分100重量部に対して、5～100重量部の範囲で配合することが好ましい。

#### 【0031】

本発明のポリカルボン酸樹脂組成物は、後硬化（ポストキュア）することも可能であり、そのために封止剤（h）を用いることができる。封止剤（h）は、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂を挙げることができ、さらにジシアンジアミド、イミダゾール化合物などのエポキシ硬化剤と共に用いることができる。

封止剤（h）の配合は、本発明のポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基1当量に対し、封止剤（h）のエポキシ当量で0.5～2.0当量、好ましくは1.0～1.5当量の範囲で配合する。

#### 【0032】

本発明のポリカルボン酸樹脂組成物は、紫外線照射などにより光硬化させるために光重合開始剤（i）を添加することができる。利用できる光重合開始剤（i）としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン



、4- (1-tert-ブチルジオキシ-1-メチルエチル) アセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4- (1-tert-ブチルジオキシ-1-メチルエチル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス (tert-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1- [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モルホリノープロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルホリノフェニル) プタノン-1；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

光重合開始剤 (i) の配合量は、本発明のポリカルボン酸樹脂の固形分 100 重量部に対して、0.5～30 重量部で配合することが好ましい。

#### 【0033】

さらに、本発明の組成物は、必要に応じてタルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色性顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤等を含有することができる。

#### 【0034】

また、本発明の組成物は、プリント配線基板用途に適用される感光性レジスト材料だけではなく広範の印刷版、液晶表示材料用、プラズマディスプレイ用の感光性材料として用いることが可能であり、露光感度が高く、かつアルカリ水溶液による現像性が良好である。しかも、現像後の硬化で電気特性、機械特性、耐熱性、耐薬品性等に優れた硬化塗膜を形成しうる感光性樹脂材料である。

#### 【0035】

##### 【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明を具体的に説明する。なお、部および%とあるのは、特に断らない限り、全て重量基準である。

#### 【0036】

## [合成例 1]

四つ口フラスコに攪拌器、温度計、空気封入管、還流冷却器をセットした反応装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂〔アラルダイト AER 2603、旭化成エポキシ（株）製、エポキシ当量 186〕186 部、イタコン酸 32.5 部、アクリル酸 36 部、エチルカルビトールアセテート 220 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.5 KOHmg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、4000 であった。

次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 76 部を仕込み、100℃でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 84.8 KOHmg/g、固形分濃度 60.0% の感光性ポリカルボン酸樹脂（A-1）を得た。

## 【0037】

## [合成例 2]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂〔エポトート YD-128、東都化成（株）製、エポキシ当量 190〕190 部、イタコン酸 39.0 部、メタクリル酸 34.4 部、エチルカルビトールアセテート 236 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.8 KOHmg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、4800 であった。

次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 91.3 部を仕込み、100℃でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 95.0 KOHmg/g、固形分濃度 60.0% の感光性ポリカルボン酸樹脂（A-2）を得た。

## 【0038】

## [合成例 3]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂〔アラルダイト AER 2603、旭化成エポキシ（株）製、エポキシ当量 186〕186 部、リンゴ酸 40.2 部、メタクリル酸 33.4 部、エチルカルビトールアセテート 202.9 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部

を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約20時間反応させ、酸価0.6 KOHmg/gの反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、5600であった。

次いで、無水イタコン酸44.8部を仕込み、100℃でさらに6時間反応させ、固形分酸価73.7 KOHmg/g、固形分濃度60.0%の感光性ポリカルボン酸樹脂(A-3)を得た。

#### 【0039】

##### [合成例4]

合成例1と同一反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔エポトートY D-128、東都化成(株)製、エポキシ当量190〕190部、イタコン酸26.8部、メタクリル酸51.7部、エチルカルビトールアセテート240.6部、トリフェニルホスフィン0.8部、メチルヒドロキノン0.2部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約20時間反応させ、酸価0.9 KOHmg/gの反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、2800であった。

次いで、ヘキサヒドロ無水フタル酸92.5部を仕込み、100℃でさらに6時間反応させ、固形分酸価93.2 KOHmg/g、固形分濃度60.0%の感光性ポリカルボン酸樹脂(A-4)を得た。

#### 【0040】

##### [合成例5]

合成例1と同一反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔アラルダイト AER2603、旭化成エポキシ(株)製、エポキシ当量186〕186部、イタコン酸26.0部、メタクリル酸51.7部、エチルカルビトールアセテート202.5部、トリフェニルホスフィン0.8部、メチルヒドロキノン0.2部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約20時間反応させ、酸価0.4 KOHmg/gの反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、2200であった。

次いで、無水コハク酸40部を仕込み、100℃でさらに6時間反応させ、固形分酸価73.9 KOHmg/g、固形分濃度60.0%の感光性ポリカルボン

酸樹脂 (A-5) を得た。

【0041】

[合成例 6]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [エポトート Y D-128、東都化成 (株) 製、エポキシ当量 190] 190 部、リンゴ酸 46.9 部、アクリル酸 21.6 部、エチルカルビトールアセテート 209.7 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃ に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.7 KOH mg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、7200 であった。

次いで、無水イタコン酸 56 部を仕込み、100℃ でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 89.1 KOH mg/g、固形分濃度 60.0% の感光性ポリカルボン酸樹脂 (A-6) を得た。

【0042】

[合成例 7]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 [エポミック R 110、三井化学 (株) 製、エポキシ当量 170] 170 部、イタコン酸 19.5 部、アクリル酸 50.4 部、エチルカルビトールアセテート 210.6 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃ に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.3 KOH mg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、1600 であった。

次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 76 部を仕込み、100℃ でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 88.8 KOH mg/g、固形分濃度 60.0% の感光性ポリカルボン酸樹脂 (A-7) を得た。

【0043】

[合成例 8]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 [エポミック R 110、三井化学 (株) 製、エポキシ当量 170] 170 部、リンゴ酸 33.5

部、アクリル酸 36 部、エチルカルビトールアセテート 211.9 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.7 KOHmg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、4400 であった。

次いで、無水イタコン酸 78.4 部を仕込み、100℃でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 123.5 KOHmg/g、固形分濃度 60.0% の感光性ポリカルボン酸樹脂 (A-8) を得た。

#### 【0044】

##### [比較合成例 1]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [エポトート YD-128、東都化成 (株) 製、エポキシ当量 190] 190 部、アクリル酸 72 部、エチルカルビトールアセテート 225.3 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.8 KOHmg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、320 であった。

次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 76 部を仕込み、100℃でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 83.0 KOHmg/g、固形分濃度 60.0% の感光性ポリカルボン酸樹脂 (B-1) を得た。

#### 【0045】

##### [比較合成例 2]

合成例 1 と同一反応装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [アラルダイト AER 2603、旭化成エポキシ (株) 製、エポキシ当量 186] 186 部、テトラヒドロ無水フタル酸 38.0 部、アクリル酸 54 部、エチルカルビトールアセテート 241.2 部、トリフェニルホスフィン 0.8 部、メチルヒドロキノン 0.2 部を仕込み、空気を吹き込みながら、120℃に加熱し、約 20 時間反応させ、酸価 0.5 KOHmg/g の反応物を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、1600 であった。

次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 83.8 部を仕込み、100℃でさらに 6 時間反応させ、固形分酸価 85.5 KOHmg/g、固形分濃度 60.0% の感

光性ポリカルボン酸樹脂 (B-2) を得た。

【0046】

[比較合成例 3]

合成例 1 と同一反応装置に、無水トリメリット酸 153.6 部、ヒドロキシエチルアクリレート 92.3 部を仕込み、100℃に加熱し、5時間反応し、酸価 182 KOHmg/g のハーフエステル化物を得た。ついでエチルカルビトールアセテート 200 部を入れ、次いでイソフタル酸 33.2 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [アラルダイト AER 2603、旭化成エポキシ (株) 製、エポキシ当量 186] 75.2 部を添加、ハイドロキノン 1 部を加えた後、アクリル酸 14.4 部とトリフェニルホスフィン 2 部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃、12時間エステル化反応を行い、酸価 0.3 KOHmg/g の反応物を得た。その後、エチルカルビトールアセテート 83.6.4 部とテトラヒドロ無水フタル酸 37.9 部を加え、100℃で 5 時間反応し、固形分酸価 90.2 KOHmg/g、固形分濃度 60.0%、ポリスチレン換算の数平均分子量 1900 の感光性ポリカルボン酸樹脂 (B-3) を得た。

【0047】

[実施例 1～実施例 8、比較例 1～比較例 3]

合成例 1～8、比較合成例 1～3 から得られた感光性ポリカルボン酸樹脂 (A-1～A-8、および B-1～B-3) を用いて、下記に示す配合比率に従って各成分を配合し、3本ロールによって充分混練し、各々の光硬化型ポリカルボン酸樹脂組成物を得た。なお、樹脂 A-1、A-2、A-3、A-4、A-5、A-6、A-7、A-8、B-1、B-2 および B-3 を用いた組成物をそれぞれ実施例 1、2、3、4、5、6、7、8 および比較例 1、2、3 とする。

【0048】

感光性ポリカルボン酸樹脂

(A-1～A-8、B-1～B-3) の固形分	100 部
ブチルセロソルブ	10 部
トリメチロールプロパントリアクリレート	20 部
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5 部

硫酸バリウム	57部
微粉シリカ	2部
フタロシアニングリーン	1部
1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート	10部
ジシアンジアミド	5部

## 【0049】

次いで予め面処理済のプリント配線基板に、スクリーン印刷法により、この光硬化型ポリカルボン酸樹脂組成物を  $30 \sim 40 \mu\text{m}$  になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で20分間予備乾燥後、室温まで冷却し乾燥塗膜を得た。この塗膜を、オーク製作所製平行超高圧水銀灯露光装置を用いて60秒間露光し、その後熱風乾燥器を用い  $150^\circ\text{C}$  で30分間加熱処理して硬化塗膜を得た。

また、以下に示す評価試験方法に従って、各種物性評価を行なった。これらの結果を表1に示す。

## 【0050】

## &lt;指触乾燥性&gt;

$80^\circ\text{C}$  で20分間予備乾燥後の乾燥塗膜に感度測定用ステップタブレット（コダック14段）を設置し、オーク製作所製平行超高圧水銀灯露光装置を用いて60秒間露光し、ステップタブレットを剥離する時に発生するタック性を下記の基準にて評価した。

○：タック感なく、ステップタブレットが容易に剥離可能。

△：タック感若干あり、ステップタブレットが引っかかるが剥離可能。

×：タック性あり、ステップタブレットにインキが付着し剥離し難い。

## 【0051】

## &lt;感度&gt;

$80^\circ\text{C}$  で20分間予備乾燥後の乾燥塗膜に感度測定用ステップタブレット（コダック14段）を設置し、オーク製作所製平行超高圧水銀灯露光装置を用いて60秒間露光し、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧  $2.0 \text{ kgf/m}^2$  で60秒間現像を行なった後の露光部分の除去されない部分のステップタブレットの段数を測定した。数字が大きい程感度が優れていることを示す。

## 【0052】

## &lt;現像性&gt;

80℃で20分間予備乾燥後の乾燥塗膜を、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0kgf/mm<sup>2</sup>で現像を行い完全に現像するまでの時間（ブレイクポイント）を測定した。数字が小さい程現像性が優れていることを示す。

## 【0053】

## &lt;現像管理幅&gt;

80℃で20分間予備乾燥後の乾燥塗膜および予備乾燥時間を70分に延長した乾燥塗膜を、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0kgf/mm<sup>2</sup>で現像を行い現像後の塗膜の有無を観察した。

○：現像時間60秒後、目視で塗膜無し。

△：現像時間120秒後、目視で塗膜無し。

×：現像時間120秒後、目視で残膜有り。

## 【0054】

## &lt;半田耐熱性&gt;

硬化塗膜を、JIS C6481に準じて、260℃の半田浴に10秒間、全面が半田浴に浸かるように3回浮かせ、取り出した後、膨れまたは剥れなどの塗膜の状態を観察した。

○：外観変化無し。

×：外観変化有り。

## 【0055】

## &lt;耐溶剤性&gt;

硬化塗膜を塩化メチレンに30分浸せきした後の塗膜状態を評価した。

○：外観変化なし

△：外観わずかに変化あり

×：塗膜が剥離したもの

## 【0056】

## &lt;プレッシャークッカーテスト（PCT）耐性&gt;

硬化塗膜を、121℃、2atm、飽和蒸気雰囲気下で100時間放置後の塗



膜状態を評価した。

○：ふくれ、剥がれがなし

△：ふくれあり、剥がれなし

×：ふくれ、剥がれがあり

【0057】

【表1】

		実施例								比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
指触乾燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△
感度		8	7	8	7	7	9	8	9	4	5	7
現像性 (秒)		40	40	30	20	35	25	30	15	60 以上	50	60
現像管理幅	20分	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	△
	70分	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
半田耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
PCT		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×

【0058】

本発明のポリカルボン酸樹脂組成物は、タックフリー性を示し、かつ感光性を維持しながら速やかにアルカリに溶解でき、現像管理幅も良好であり、耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性が優れたパターンを与えることができ、プリント配線基板用のソルダーレジストとして好適に用いられる。

【0059】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、予備加熱乾燥時に容易に乾燥できタックフリー性の向上を示し、光硬化性とアルカリ水溶液による現像性とに優れ、かつ硬化後の材料の電気特性、機械特性、耐熱性、耐溶剤性、密着性、可撓性等の物理性状に優れたポリカルボン酸樹脂およびポリカルボン酸樹脂組成物、ならびにその硬化物が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例 1 で使用したビスフェノール A 型エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。

【図 2】

実施例 1 で得られた反応物（直鎖状付加重合物）の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。

【図 3】

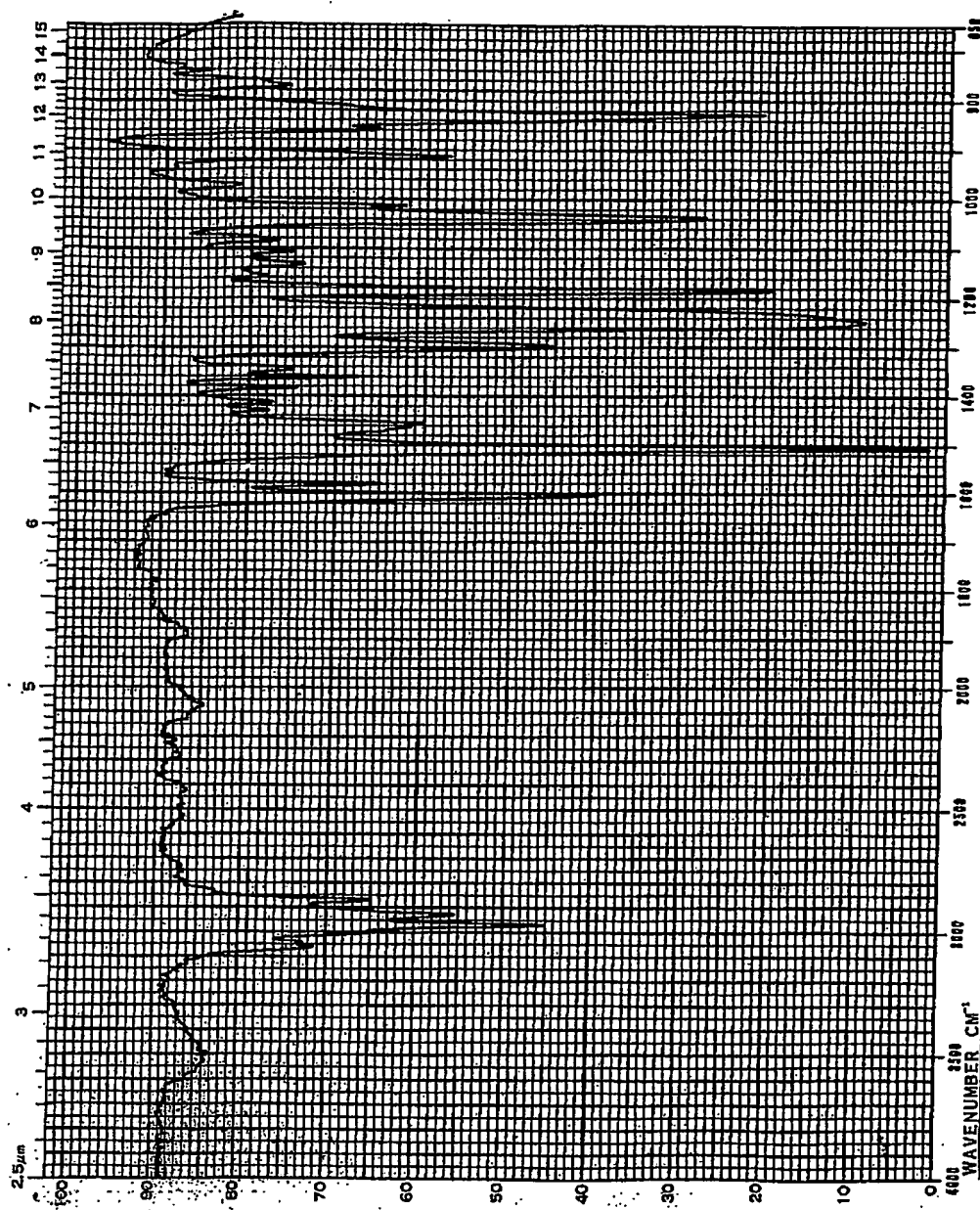
実施例 1 で使用したテトラヒドロ無水フタル酸の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。

【図 4】

実施例 1 で得られたポリカルボン酸樹脂（A-1）の赤外吸収スペクトルを示したチャートである。

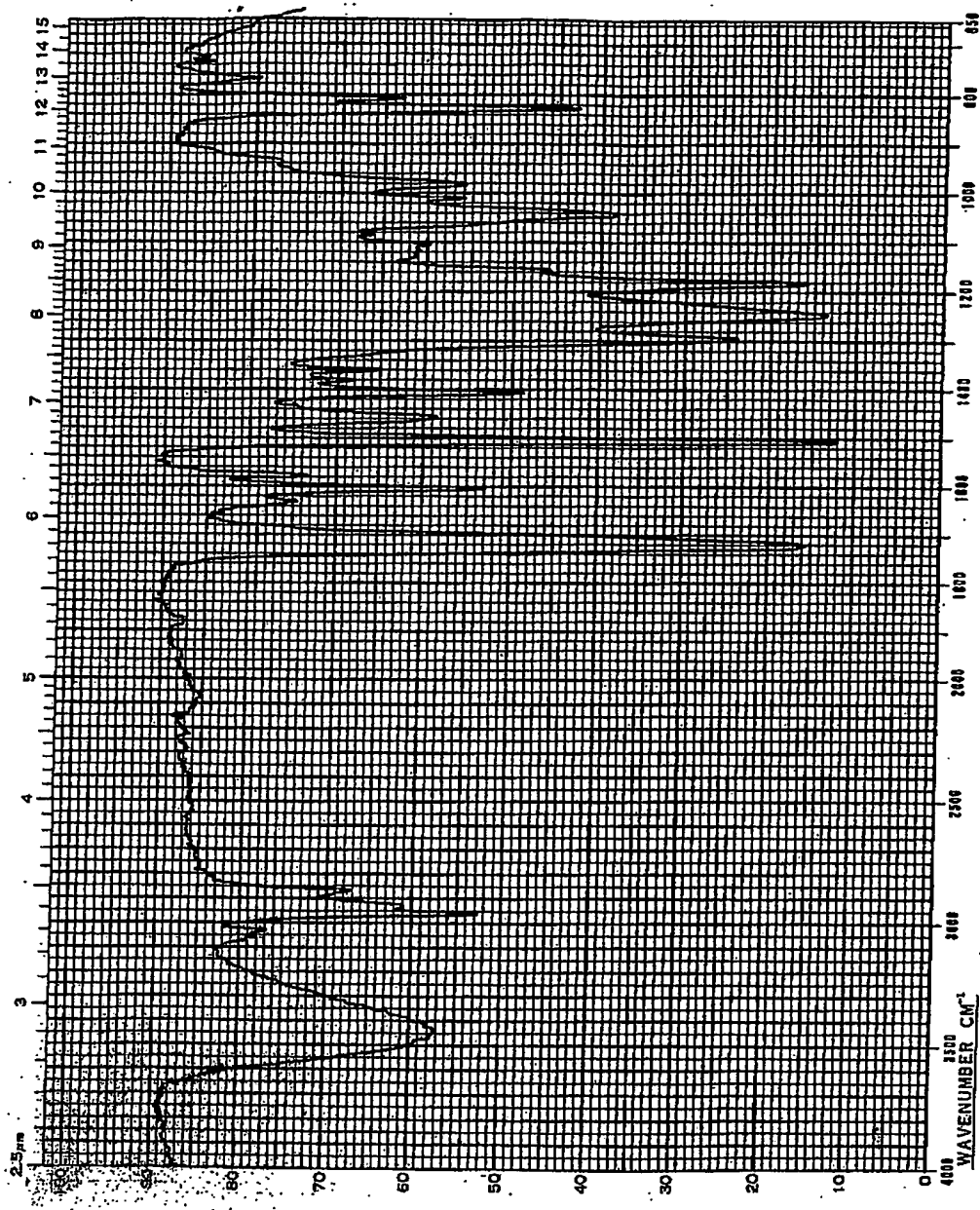
【書類名】 図面

【図 1】



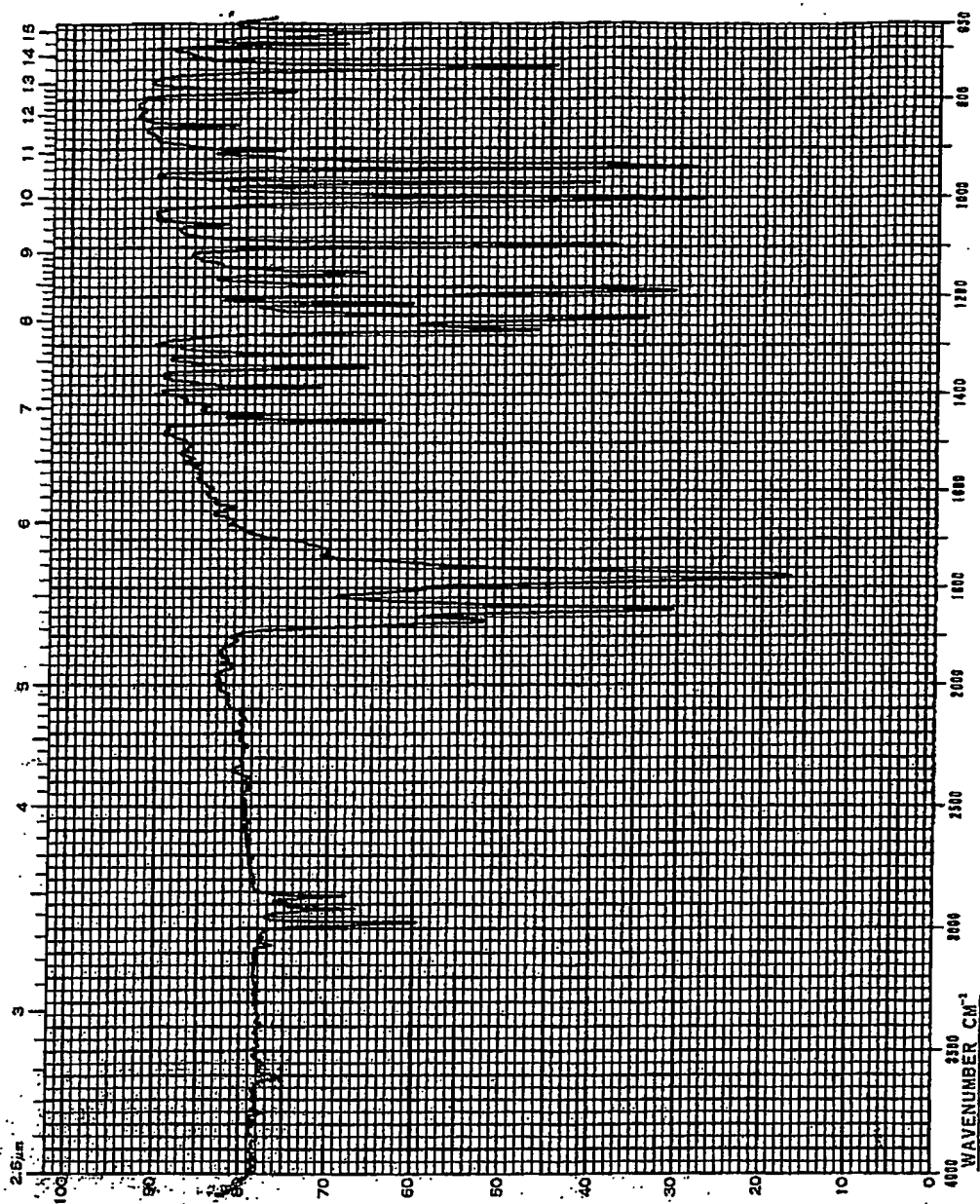
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】



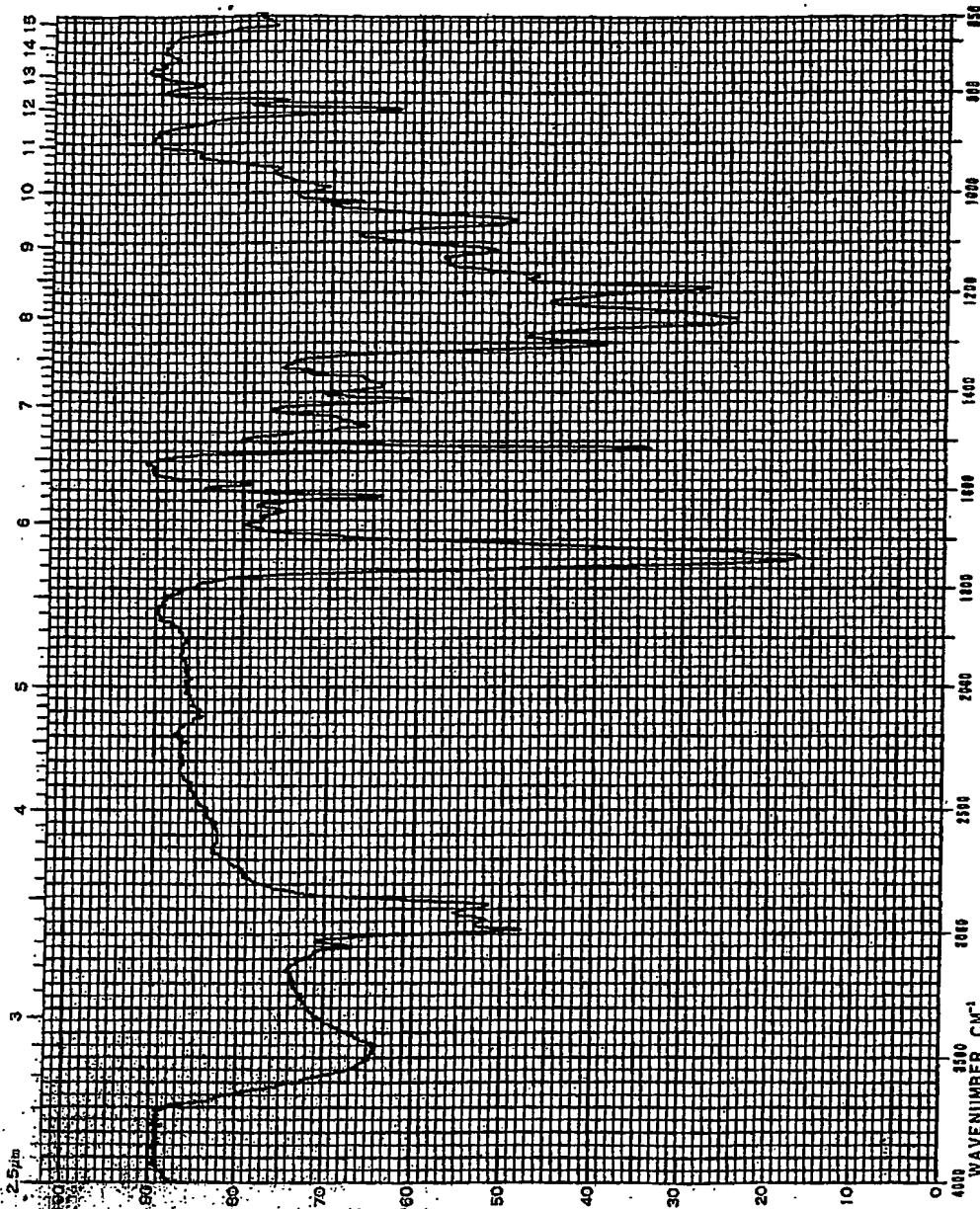
BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 予備加熱乾燥時に容易に乾燥できタックフリー性の向上を示し、光硬化性とアルカリ水溶液による現像性に優れ、かつ硬化後の材料の電気特性、機械特性、耐熱性、耐溶剤性、密着性、可撓性等の物理性状に優れたポリカルボン酸樹脂およびポリカルボン酸樹脂組成物、ならびにその硬化物を提供すること。

【解決手段】 2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂（a）と、例えばイタコン酸（b）と、エチレン性不飽和モノカルボン酸（c）とを反応させ、直鎖状付加重合物（A）を得、前記直鎖状付加重合物（A）と多塩基酸無水物（d）とを反応させて得られるポリカルボン酸樹脂：

【選択図】 なし

特願 2002-227511

出願人履歴情報

識別番号

[000187068]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

氏 名

昭和高分子株式会社